

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung.

LVII.

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 8

von

A. Kailan.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1914.)

1. Die Einwirkung auf Essigsäureäthylester.

Durch die Untersuchungen von C. Neuberg und L. Karczag¹ und anderen ist festgestellt, daß eine spezifische Radiumempfindlichkeit des Lecithins nicht besteht. So konnten die beiden genannten Forscher bei einer Einwirkungsdauer bis zu vier Tagen bei keinem Lecithinpräparat unter dem Einflusse von Radiumemanation (bis zu $3 \cdot 10^3$ M. E. pro Liter) oder Thorium X² eine Zunahme der Acidität beobachten, die größer gewesen wäre, als sie bei Mischungen von Lecithin mit reinem Wasser eintritt.

Um aber die Frage nach dem Vorhandensein einer etwaigen, wenn auch nur geringen Spaltbarkeit der Ester durch Radiumstrahlen überhaupt beantworten zu können, waren natürlich Versuche mit einem so leicht zersetzlichen Körper wie Lecithin ganz ungeeignet.

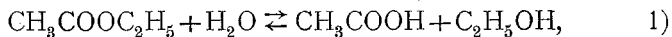
Ich setzte daher, um diese Frage entscheiden zu können, einen sehr viel einfacheren, ungleich stabileren Ester, das Äthylacetat, dem Einfluß der Radiumstrahlen aus.

¹ Radium in Biologie und Heilkunde, Bd. II, 116 (1913).

² Angegeben von Neuberg und Karczag als bis zu $9 \cdot 10^6$ M. E. Diese Einheit ist für feste Substanzen nicht verwendbar und vermutlich gemeint, daß die α -Strahlung in dünner Schicht $9 \cdot 10^8$ E. St. E. geliefert hatte.

Diese Versuche sollen nachstehend beschrieben werden. Über Chlorcalcium getrocknetes und destilliertes Äthylacetat, das die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.89267$ zeigte und kaum merkliche Spuren freier Essigsäure enthielt, da 5 cm^3 mit 0.02 cm^3 , 10 cm^3 mit 0.03 cm^3 0.074 normaler alkoholischer Lauge und Phenolphthalein versetzt, bereits deutliche Rötung gaben, wurde einmal für sich, einmal mit je einem Mol (18 g) Wasser und Äthylalkohol¹ (46 g) auf ein Mol Ester (88 g) gemischt, in mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen gedämpften Jenenser Erlenmeyerkolben mit und ohne Radiumpräparat² in der Radiumkammer des Institutskellers aufbewahrt. Außerdem wurden — vollkommen geschützt vor jeder Beeinflussung durch die Strahlen radioaktiver Körper — in einem auf 25° eingestellten Thermostaten in einem Arbeitszimmer des Institutes noch einige Blindversuche mit der obigen Ester-Wasser-Alkoholmischung ausgeführt, wobei im voraus kleine, wechselnde Mengen reiner Essigsäure hinzugefügt worden waren.

Betrachten wir zunächst den Fall, wo ursprünglich äquivalente Mengen Ester, Alkohol und Wasser zugegen waren, so erhalten wir für den Vorgang



wenn wir mit e , w , b die Anfangskonzentrationen von Ester, Wasser und Alkohol in Molen im Liter, mit x die pro Liter zur Zeit t entstandenen Mole Essigsäure bezeichnen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(e-x)(w-x) - k_2(b+x) \cdot x. \quad 2)$$

Nun sind in einer Mischung von je einem Grammolekül Ester, Wasser und Alkohol pro Liter rund sechs Grammoleküle von jedem dieser drei Bestandteile vorhanden; da es sich nun

¹ Der Ester allein ohne Alkoholzusatz wäre nicht imstande, obige Wassermenge zu lösen.

² Die in Eprouvetten eingeschmolzenen Originalfläschchen mit den Radiumpräparaten standen wieder wie bei allen meinen bisherigen Versuchen in der Flüssigkeit.

hier, wie ich gleich vorausschicken will, nur um sehr geringe Umsätze handelt — das Maximum der entstandenen Essigsäure betrug nur 0·08 Mole pro Liter —, so kann man die x neben den e , w , b vernachlässigen und außerdem, da, wie aus der Lage des Gleichgewichtes bekannt ist, k_2 nur viermal so groß als k_1 ist, das zweite Glied weglassen, also die Wiederveresterung unberücksichtigt lassen. Daraus würde sich die Folge ergeben, daß im untersuchten Reaktionsbereich die Geschwindigkeit der Verseifung konstant bleiben müßte.

Da aber die Verseifungsgeschwindigkeit bekanntlich durch Säuren erhöht wird, so muß dies auch durch die bei der Reaktion entstehende Essigsäure eintreten. Nehmen wir zunächst an, es wären für diese Beschleunigung nur die Wasserstoffionen¹ der letzteren maßgebend, so ergibt sich im vorliegenden Falle, wenn α den Dissoziationsgrad der Essigsäure darstellt:

$$\frac{dx}{dt} = k\alpha x. \quad 3)$$

Das α ist aber ebenfalls eine Funktion von x , und zwar ist bekanntlich

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K, \quad 4)$$

wobei v , das Molarvolumen, gleich $1/x$ ist.

Für Essigsäure in wässriger Lösung beträgt, wenn man v in Litern ausdrückt, für 25° diese Dissoziationskonstante $K = 1\cdot8 \cdot 10^{-5}$. Daraus folgt, daß für die bei den Einzeltitrationen festgestellten Essigsäurekonzentrationen die α in wässriger Lösung beim Blindversuche der Tabelle II nur zwischen 0·05 und 0·15, beim Radiumversuche nur zwischen 0·018 und 0·05 schwanken würden. Es sind also schon in wässriger Lösung die α klein gegen 1 und in noch weit höherem Maße wird dies bei der vorliegenden Mischung von Ester, Alkohol und Wasser, die an letzterem nur zirka zehn Volumprocente enthält,

¹ Die Verseifung durch die Hydroxylionen des Wassers kommt schon bei den Säurekonzentrationen der ersten Bestimmungen der Blindversuche nicht mehr in Betracht. Vgl. Wijs, Zeitschr. f. Phys. Ch., 12, 514 (1893).

der Fall sein. Somit kann man α neben 1 vernachlässigen und erhält

$$\alpha = \sqrt{Kv} = \sqrt{\frac{K}{x}}. \quad 5)$$

Die Gleichung 3) geht daher, wenn wir setzen

$$k \cdot \sqrt{K} = k_v \quad 6)$$

über in

$$\frac{dx}{dt} = k_v \sqrt{x}. \quad 7)$$

Durch Integration dieser letzteren Gleichung zwischen den Grenzen 0 und t erhalten wir, wenn wir für $t = 0$ $x = x_0$ setzen:

$$k_v = 2 \cdot \frac{\sqrt{x} - \sqrt{x_0}}{t} \quad 8)$$

Macht man dagegen die Annahme, daß die jeweilige Verseifungsgeschwindigkeit der Konzentration der entstandenen Essigsäure überhaupt, nicht bloß der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist, so erhält man

$$\frac{dx}{dt} = k_l \cdot x. \quad 9)$$

Durch Integration zwischen den Grenzen 0 und x erhält man, wenn für $t = 0$ $x = x_0$ wird:

$$k_l = \frac{1}{t} \ln \frac{x}{x_0}. \quad 10)$$

In den folgenden Tabellen sind nun sowohl die aus Gleichung 8) sich ergebenden k_v als auch die k_l der Gleichung 10) angeführt. Weiter ist in den genannten Tabellen unter cm^3 der Laugenverbrauch für die nach t Stunden herauspipettierte Mischungsmenge angegeben, unter x die danach entstandene Säure in Molen pro Liter, unter $\frac{x}{t} \cdot 10^7$ die pro Stunde und 10^7 Liter entstandene Anzahl Säuremole, unter V das Verhältnis dieser Zahl beim Radiumversuche zu der bei

dem gleichzeitig in der Radiumkammer ausgeführten Blindversuch ermittelten, während schließlich unter k_{vn} und k_{ln} die nach den Gleichungen

$$k_{vn} = 2 \frac{\sqrt{x_n} - \sqrt{x_{n-1}}}{t_n - t_{n-1}} \quad (11)$$

und

$$k_{ln} = \frac{1}{t_n - t_{n-1}} \ln \frac{x_n}{x_{n-1}} \quad (12)$$

zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen berechneten »Konstanten« mitgeteilt werden.

Tabelle I.

Das Radiumpräparat Nr. 39, enthaltend $32 \cdot 2 \text{ mg}$ Radiummetall in $392 \cdot 5 \text{ mg}$ Radiumbariumchlorid, befindet sich in ursprünglich 110 cm^3 einer Mischung aus je einem Mol $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$,¹ H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; je $10 \cdot 04 \text{ cm}^3$ Mischung werden mit $0 \cdot 07395$ normaler alkoholischer Lauge titriert.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x}{t} \cdot 10^7$	V	$k_n \cdot 10^6$	$k_{vn} \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$	$k_{ln} \cdot 10^4$
0	—	0·03	0·0002	—	—	—	—	—	—
695	10°	1·00	0·0074	106	10	200	—	50	—
853	—	1·50	0·0110	130	8·3	210	244	45	25
1055	10·5°	2·15	0·0158	150	8·6	210	208	41	18
1247	—	3·16	0·0233	187	8·3	222	280	37	20
1294	—	3·40	0·0250	194	8·3	222	264	36	16
Nach $t = 1294$ Radiumpräparat entfernt; Versuch als Blindversuch in der Radiumkammer fortgesetzt									
1440	14°	4·27	0·0315	218	8·5	226	262	34	16
1607	13·5°	5·35	0·0394	245	8·4	228	254	32	14
1780	14°	6·60	0·0486	273	8·4	230	248	30	12
1943	14°	7·38	0·0544	280	8·2	222	128	29	9

¹ Wie beim Versuche der Tabelle VI.

Tabelle II.

In der Radiumkammer gleichzeitig mit dem Versuche der Tabelle I begonnener Blindversuch; Mischung und Titrationsen wie bei Tabelle I.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_{wn} \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$	$k_{ln} \cdot 10^4$
0	—	0·03	0·0002	—	—	—	—	—
695	—	0·10	0·0007	11	36	—	17	—
853	10°	0·18	0·0013	16	50	118	21	37
1055	10·5°	0·25	0·0018	18	52	64	20	16
1247	—	0·38	0·0028	22·5	61	100	20	22
1294	—	0·41	0·0030	23	62	90	20	16
1440	14°	0·50	0·0037	26	64	78	19	14
1607	13·5°	0·64	0·0047	29	66	96	19	15
1780	14°	0·79	0·0058	33	69	88	18	12
1943	14°	0·90	0·0066	34	68	62	18	8

Tabelle III.

Im Arbeitsraum im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch. Es werden je 10·04 cm^3 einer Mischung aus 88 g Äthylacetat, 18 g Wasser, 46 g Äthylalkohol und etwas Essigsäure mit 0·07797 normaler Barytlauge titriert. Das Äthylacetat war aus dem käuflichen durch fraktionierte Destillation, aber ohne Trocknung gewonnen worden und zeigte die Dichte

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot89406.$$

t	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$
0	0·53	0·0041	—	—	—
145	0·54	0·0042	5	10	—
218·6	0·56	0·0044	11	16	2·5
640	0·60	0·0047	8	13	2·0
746	0·62	0·0048	9	14	2·0
1177	0·66	0·0051	9	13	1·9

Tabelle IV.

Im Arbeitsraum im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch. Es werden je 4·97 cm^3 einer Mischung aus 44 g Äthylacetat (wie bei Tabelle III), 9 g Wasser, 23 g Äthylalkohol und etwas Essigsäure mit 0·07105 normaler alkoholischer Lauge titriert.

t	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$
0	0·85	0·0121	—	—	—
90	0·84	—	—	—	—
160	0·85	—	—	—	—
450	0·95	0·0136	32	28	2·5
641	0·95	0·0136	22	20	1·7
760	0·96	0·0137	21	18	1·7
1192	0·98	0·0140	16	14	1·2
1792	1·14	0·0163	23	19	1·6
1796	1·16	0·0166	25	21	1·7
2825	1·32	0·0189	24	19	1·6
3183	1·33	0·0190	22	17	1·4

Tabelle V.

Im Arbeitsraum im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch. Es werden je 4·97 cm^3 einer mit Essigsäure versetzten Mischung von 44 g Äthylacetat (wie bei Tabelle III), 9 g Wasser und 23 g Äthylalkohol mit 0·07105 normaler alkoholischer Lauge titriert.

t	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$
0	3·20	0·0458	—	—	—
73	3·20	—	—	—	—
241	3·25	0·0465	30	13	0·65
432	3·29	0·0471	30	13	0·65
552	3·32	0·0475	31	14	0·67
961	3·40	0·0488	31	14	0·63
1584	3·67	0·0525	42	19	0·87
1944	3·82	0·0546	46	20	0·91
2640	4·23	0·0605	56	24	1·06
2975	4·52	0·0647	64	26	1·16

Aus den bei 25° ausgeführten Blindversuchen der Tabellen III bis V, wo kleine, wechselnde Essigsäuremengen bei Versuchsbeginn zur Säure-Alkohol-Wassermischung zugesetzt wurden, ergibt sich, daß bei den verschiedenen Versuchsreihen die k_w eher noch angenähert übereinstimmen als die k_t . Indessen kann bei den geringen Umsätzen, um die es sich hier handelt, und der dadurch bedingten großen Unsicherheit dieser Werte ein zwingender Schluß auf den Reaktionsverlauf nicht gezogen werden, zumal wenn man berücksichtigt, daß bei all diesen Ableitungen der Umstand vernachlässigt wurde, daß alle Substanzen, um die es sich hier handelt, stark assoziiert sind.

Sieht man von allen theoretischen Erwägungen ab und vergleicht man bloß die pro Stunde gebildete Menge Säure bei einer angenähert gleichen mittleren Konzentration der letzteren, so fällt zunächst auf, daß bei dem in der Radiumkammer bei 10 bis 14° ausgeführten Blindversuche nicht nur keine zwei- bis dreimal geringere Säurebildungsgeschwindigkeit als der betreffende bei 25° ausgeführte Blindversuch (Tabelle III) zeigt, sondern umgekehrt sogar eine etwa viermal größere ermittelt wurde. So sind denn auch die k_w beim ersteren Versuche etwa vier- bis fünfmal größer als beim letzteren.

Dafür bleibt wohl kaum eine andere Erklärung als die Annahme, daß noch eine sehr beträchtliche Beeinflussung durch die γ -Strahlung der sonst noch in der Radiumkammer vorhandenen Präparate stattgefunden hätte.

Vergleicht man den Radiumversuch (Tabelle I) mit dem in der Radiumkammer ausgeführten Blindversuche (Tabelle II), so findet man bei ersterem eine noch sehr viel größere Säurebildungsgeschwindigkeit als bei letzterem. In beiden Fällen nimmt die pro Stunde entstandene Säuremenge beständig zu und ist beim Radiumversuche immer etwa $8\frac{1}{2}$ mal größer als beim »Blindversuche« (Tabelle II). Die k_w sind beim ersteren Versuche etwa viermal größer als beim letzteren und etwa 10 bis 15 mal größer als bei den im Arbeitszimmer ausgeführten Blindversuchen.

Auffallend ist, daß das Verhältnis zwischen den Säurebildungsgeschwindigkeiten im Radiumversuch und im Blind-

versuch (Tabelle II) auch nach Entfernung des Radiumpräparates bestehen bleibt. Daß die Entfernung des Präparates zunächst keine merkliche Verringerung des Anwachsens der pro Stunde gebildeten Säuremenge bedingt, ist wohl durch das Ansteigen der Temperatur — leider besteht in der Radiumkammer keine Möglichkeit, letztere konstant zu erhalten — teilweise verursacht. Allerdings sollte man beim Blindversuche zur gleichen Zeit ein stärkeres Anwachsen dieser Säurebildungsgeschwindigkeit erwarten, was sich aber durchaus nicht beobachten läßt. Immerhin zeigt sich nach Entfernung des Radiumpräparates von $t = 1294$ ab beim ursprünglichen Radiumversuche ein Absinken der k_{nn} , nicht aber beim gleichzeitigen Blindversuche (Tabelle II). Bei beiden Versuchen steigen vom Versuchsbeginn ab zunächst die k_n — und natürlich im allgemeinen auch die k_{nn} —, doch würde man mit Rücksicht auf den Umstand, daß auch die Temperatur ansteigt, vielleicht sogar noch einen stärkeren Gang im gleichen Sinne erwarten. Indessen muß man bedenken, daß die bei der Ableitung der k_n benutzte Gleichung bei den in der Radiumkammer ausgeführten Versuchen sicher nicht den Reaktionsverlauf vollkommen wiedergibt. Denn dabei wurde die Voraussetzung gemacht, daß die Verseifungsgeschwindigkeit immer der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration proportional ist, somit müßte sich die Radiumstrahlenwirkung nur auf eine Erhöhung der Wirksamkeit der der Essigsäure entstammenden Wasserstoffionen beschränken, was aber sicher nicht zutrifft. Vielmehr muß man eine direkte Einwirkung der Radiumstrahlen auf den Ester annehmen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird von dem Ansteigen der Versuchstemperatur praktisch unverändert sein, denn der Temperaturkoeffizient durch Radiumstrahlen hervorgerufener Reaktionen ist, wie ich wiederholt zeigen konnte, nur ein sehr geringer, während natürlich die Geschwindigkeit der Verseifung, welche die bei obiger Einwirkung entstandene Säure, beziehungsweise deren Wasserstoffionen bewirken, den normalen Temperaturkoeffizienten haben muß.

In bezug auf die Temperaturangaben wäre zu bemerken, daß bei den Versuchen der Tabellen I und II und den gleich

mitzuteilenden der Tabellen VI und VII nur die Temperaturen des Blindversuches wirklich gemessen wurden. Doch fiel die Temperatur in dem daneben stehenden Gefäße des Radiumversuches damit sicher praktisch zusammen, denn bei den später mitzuteilenden Veresterungsversuchen, wo stets beide Temperaturen gemessen wurden, war beim Radiumversuche stets nur eine um $0\cdot1$ bis $0\cdot2^\circ$ höhere Temperatur — infolge der Wärmeentwicklung des Präparates — zu beobachten als beim gleichzeitig laufenden Blindversuche. Ein derartig kleiner Temperaturunterschied kommt aber bei dem großen Unterschiede in der Säurebildungsgeschwindigkeit hier überhaupt nicht in Betracht.

Nachstehend gebe ich die Versuchsreihen mit reinem Essigsäureäthylester. Die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche wie früher. Auch hier wurden die nach den Gleichungen 8) und 10) berechneten »Konstanten« mitgeteilt, obgleich eine theoretische Begründung für diese Gleichungen hier eigentlich nicht vorhanden sein dürfte. Denn der Ester war ja »getrocknet«, somit die bei Ableitung obiger Gleichungen gemachte Voraussetzung, daß der Wassergehalt als praktisch konstant anzusehen sei, höchstens bei den minimalen Umsätzen des Blindversuches, nicht aber beim Radiumversuche zugetroffen haben kann.¹

¹ Der bei den Versuchen der Tabellen VI und VII verwendete Ester war, wie erwähnt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert worden; seine Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ}$ betrug, wie oben bemerkt, $0\cdot89267$, während Young (Dublin Proc., 12, 374 [1910] nach Landolt, IV, p. 151) für 20° $0\cdot9005$, für 40° $0\cdot8762$ angibt, woraus durch lineare Intrapolation für 25° sich $0\cdot8944$ berechnet. Es zeigte also mein Ester noch ein niedrigeres spezifisches Gewicht als der Young'sche, was gleichfalls gegen das Vorhandensein größerer Wassermengen in dem von mir benutzten Äthylacetat spricht. Der von mir verwendete Ester zeigte nach fraktionierter Destillation, aber ohne Trocknung, die Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot89406$; Zusatz von $0\cdot96$ Gewichtsprozenten Wasser erhöhte den Wert auf $0\cdot89582$.

Wäre die — wie aus dem früher Mitgeteilten hervorgeht — höchst wahrscheinlich vorhandene Beeinflussung durch die γ -Strahlung sowohl bei dem »Blindversuche« der Tabelle II als auch bei dem der Tabelle VII ausgeschlossen, so könnte man durch Vergleich der im einen und im anderen Falle beobachteten Verseifungsgeschwindigkeit versuchen, den Wassergehalt des bei dem

Tabelle VI.

Das Radiumpräparat »Kopf«, enthaltend 80·5 mg Radiummetall in 118·7 mg Radiumbariumchlorid, befindet sich in ursprünglich 100 cm³ über Chlorcalcium getrockneten und destillierten Äthylacetates von der Dichte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot89267$. Es werden je 4·97 cm³ davon mit 0·07395 normaler alkoholischer Lauge titriert.

t	Temperatur	cm ³	x	$\frac{x}{t} \cdot 10^7$	V	$k_n \cdot 10^6$	$k_{n_n} \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$	$k_{l_n} \cdot 10^4$
0	—	0·02	0·0003	—	—	—	—	—	—
720	—	0·35	0·0052	72	—	153	—	39	—
877	10°	0·51	0·0076	88	52	159	190	37	24
1079	10·5°	0·70	0·0104	97	71	157	148	33	16
1271	—	0·94	0·0140	110	47	159	169	30	15
1464	14°	1·26	0·0187	128	64	164	194	28	15
1631	13·5°	1·49	0·0222	136	—	161	144	26	10
1804	14°	1·87	0·0278	154	—	166	193	25	13
1967	14°	2·07	0·0308	157	52	161	109	24	6
2134	13·5°	2·36	0·0351	165	—	160	143	22	8
4150	—	4·87	0·0725	175	81	122	82	13	3·6
4680	12°	5·21	0·0775	166	87	112	36	12	1·3

Versuche der Tabelle VII (und VI) benutzten Esters zu schätzen. Wie oben erwähnt, erhalten wir für den Versuch der Tabelle II, wenn wir die Gegenreaktion vernachlässigen, $\frac{dx}{dt} = ke \cdot w \sqrt{x}$; $kew = \frac{2}{t} (\sqrt{x} - \sqrt{x_0})$, e und w sind ungefähr je gleich 6, $ew \cdot k$ ist das k_n der Tabelle.

Macht man nun die Annahme, daß trotz der Trocknung mit Chlorcalcium auch beim Versuche der Tabelle VII noch soviel Wasser zugegen war, daß die durch Verseifung verbrauchte Menge — nach der Zunahme des Säuregehaltes nach 4150, beziehungsweise 4680 Stunden zirka $9 \cdot 10^{-4}$ Mole Wasser pro Liter oder 0·002 Gewichtsprocente — vernachlässigt werden konnte, so kann man dieselbe Gleichung auch für den Versuch der Tabelle VII anwenden und erhält $\frac{dx}{dt} = k'e'w' \sqrt{x}$; $k'e'w' = \frac{2}{t} (\sqrt{x} - \sqrt{x_0})$. Das k' wird mit dem k nicht identisch sein, denn ersteres bezieht sich auf praktisch reinen Ester, letzteres dagegen auf eine Mischung, die nur zirka 58 Gewichtsprocente Ester neben 30%₀ Alkohol und 12%₀ Wasser enthält. Es wird also die Verseifungs-

Tabelle VII.

In der Radiumkammer gleichzeitig mit dem Versuche der Tabelle VI begonnener Blindversuch. Äthylacetat und Titrationsen wie dort.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$k_w \cdot 10^6$	$k_l \cdot 10^4$
0	—	0·02	0·0003	—	—	—
877	10°	0·03	0·0004	1·7	9	5
1079	10·5°	0·03	0·0004	1·4	7	4
1271	—	0·04	0·0006	2·3	11	5
1464	14°	0·04	0·0006	2·0	10	5
1967	14°	0·06	0·0009	3·0	13	6
4150	—	0·08	0·0012	2·1	8	3
4680	12°	0·08	0·0012	1·9	7	3

Wie man aus den beiden voranstehenden Tabellen entnimmt, ist hier beim »absoluten« Ester der Unterschied der Säurebildungsgeschwindigkeit im Radiumversuch und im Blindversuch ein noch sehr viel größerer als bei den Versuchen der Tabellen I und II, wo ein Ester-Alkohol-Wassergemisch benutzt wurde. Denn während im letzteren Falle, wie erwähnt, das Verhältnis zwischen den mit und ohne Radium pro Stunde ent-

geschwindigkeit infolge der Änderung des Mediums und der Dissoziationskonstante der Essigsäure gleichfalls eine Änderung erfahren. Machen wir aber die Annahme, daß in allererster Annäherung das k' gleich k ist, dann können wir, da $e' = 10$, auch w' berechnen, und erhalten es etwa gleich einem halben Mole, was zirka $10/10$ Wasser entsprechen würde.

War wirklich soviel Wasser zugegen, so konnte auch im Radiumversuche (Tabelle VI), wo schließlich 0·08 Mole Säure entstanden, also ebensoviele Wassermole verbraucht waren, in erster Annäherung der Wassergehalt konstant gesetzt werden. Indessen zeigen dort die letzten »Konstanten«, besonders die von Intervall zu Intervall berechneten, eine sehr starke Abnahme, was schon darauf hinweist, daß der wirkliche Wassergehalt des Esters wohl nicht annähernd so hoch war. Die Bedingungen, unter welchen er berechnet wurde, treffen eben nicht zu, da der Einfluß der γ -Strahlung vernachlässigt und auch von der sehr starken Assoziation aller hier in Betracht kommenden Substanzen abgesehen wurde.

standenen Säuremolen pro Liter etwa $8\frac{1}{2}$ betrug, finden wir hier für das gleiche Verhältnis zwischen rund 50 und rund 80 schwankende Zahlen. Dieser Unterschied ist viel zu groß, als daß er durch den Umstand, daß beim Versuche der Tabelle VI ein etwa $2\frac{1}{2}$ mal stärkeres Präparat verwendet wurde, als bei dem Versuche der Tabelle I erklärt werden könnte. Denn bei allen meinen bisherigen Untersuchungen ergab sich, daß die von Radiumpräparaten hervorgebrachten chemischen Wirkungen weit langsamer zunahmten als proportional der Präparatstärke. Beim Blindversuche kommt es trotz der sehr langen Versuchsdauer hier überhaupt zu keiner nennenswerten Säurebildung, denn nach fast 5000 Stunden betrug der Verbrauch an 0·07-normaler Lauge nur $0\cdot08\text{ cm}^3$ für 5 cm^3 Ester. Im Radiumversuche zeigt die pro Stunde gebildete Säuremenge ebenso wie beim Radiumversuch mit der Ester-Alkohol-Wassermischung ein konstantes Anwachsen (mit alleiniger Ausnahme der letzten Bestimmung) und beträgt rund zwei Drittel von der in der Mischung gefundenen Menge. Wenn auch das Präparat, wie erwähnt, etwa $2\frac{1}{2}$ mal stärker war, so ist doch dieser Unterschied auffallend gering, wenn man bedenkt, daß es sich im einen Fall um eine Estermischung handelte, die 12 Gewichtsprozent Wasser enthielt, im anderen Falle dagegen um über Chlorcalcium getrockneten Ester.

Man erkennt also jedenfalls, daß die durchdringenden Radiumstrahlen die Geschwindigkeit der Bildung von Säure aus dem Ester sehr bedeutend erhöhen und daß, wie der Vergleich des in der Radiumkammer ausgeführten Blindversuches mit den Blindversuchen im Arbeitszimmer lehrt, selbst noch den γ -Strahlen benachbarter Präparate eine recht beträchtliche diesbezügliche Wirkung zukommen muß.

Dabei läßt sich freilich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob es sich hier um eine eigentliche verseifende Wirkung der Strahlen handelt, also im vorliegenden Falle um eine unter Wasseraufnahme erfolgende Spaltung des Essigsäureäthylesters in Essigsäure und Äthylalkohol oder ob nicht vielmehr das Estermolekül ohne Wasseraufnahme in der Radiumstrahlung unter Bildung von Essigsäure und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Äthylen?) zertrümmert wird, also in gewisser

Beziehung analog, wie ich es kürzlich¹ für die unter dem Einflusse der Radiumstrahlung erfolgende Wasser- und Säurebildung aus absolutem Äthylalkohol sehr wahrscheinlich gemacht habe. Für diesen Umstand würde auch der oben besprochene auffallend geringe Unterschied in der Säurebildungsgeschwindigkeit mit getrocknetem und mit sehr stark wasserhaltigem Ester sprechen.

Bei einer derartigen Zertrümmerung des Estermoleküls könnte neben der Essigsäure eventuell auch noch eine stärkere Säure (Ameisensäure) entstehen,² die naturgemäß auch wieder stärker verseifend wirken würde. In diesem Falle wäre die direkte Wirkung der Radiumstrahlen geringer, als sich etwa aus dem Vergleiche der k_v beim Radiumversuche und den Blindversuchen ergibt.

2. Über die Einwirkung auf die direkte Esterbildung aus Essigsäure und Äthylalkohol.

Vor einiger Zeit konnte ich zeigen,³ daß die durchdringenden Radiumstrahlen die Geschwindigkeit der mit alkoholischer Salzsäure als Katalysator vor sich gehenden Veresterung organischer Säuren — es wurde die Benzoesäure untersucht — jedenfalls nicht merklich zu beeinflussen vermögen.

Mit Rücksicht auf die oben konstatierte sehr starke Wirkung dieser Strahlen auf Ester war es nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht vielleicht bei der »direkten« Esterbildung, also bei der ohne Katalysator erfolgenden Veresterung, während einer Beobachtungsdauer, die sehr viel länger war als bei den oben erwähnten Veresterungsversuchen mit Chlorwasserstoff als Katalysator, irgendeine Einwirkung der Radiumstrahlen sich würde erkennen lassen.

¹ Diese Sitzungsberichte, Bd. CXXII, Abt. IIa, 885 (1913).

² Die gebildeten Säuremengen waren zu gering, als daß sich diese Frage in einwandfreier Weise etwa durch Analyse des Silbersalzes der entstandenen Säure hätte entscheiden lassen.

³ Diese Sitzungsberichte, Bd. CXXI, Abt. IIa, 1385 (Juli 1912).

Es wurden daher Parallelversuche über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Essigsäure und absolutem Äthylalkohol mit und ohne Radiumpräparat angestellt.

Zu diesem Zwecke wurde käuflicher Eisessig zunächst mehrere Tage über entwässertem Kupfersulfat aufbewahrt und sodann einer fraktionierten Destillation unterworfen. Nur die Mittelfraktion wurde verwendet; 2·602 g (reduziert auf luftleeren Raum) verbrauchten 55·44 cm³ 0·07797 normaler Barytlauge; es waren somit 99·72% Essigsäure vorhanden. Diese Säure wurde mit der äquivalenten Menge absoluten Äthylalkohols $\left(d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78510\right)$ vermischt und je 100 cm³ dieser Mischung wurden in zwei gleichen zirka 200 cm³ fassenden, mit eingeriebenen Glasstopfen versehenen, gedämpften Jenenser Erlenmeyerkolben mit und ohne Radiumpräparat in der Radiumkammer des Institutskellers verwahrt, während ein Teil der gleichen Mischung als Blindversuch im Arbeitszimmer in einem auf 25° eingestellten Thermostaten aufbewahrt wurde. Daneben wurden noch, gleichfalls bei 25°, drei weitere Blindversuche mit Zusatz von überschüssigem Alkohol, überschüssiger Säure und endlich mit Zusatz von Wasser ausgeführt.

Bezeichnet man nun mit a die ursprüngliche Konzentration der Säure, ferner wieder mit b die des Alkohols, mit w_0 die des schon zu Versuchsbeginn vorhandenen Wassers, mit x die Konzentration des zur Zeit t gebildeten Wassers, beziehungsweise Esters, alles in Grammmolekülen pro Liter, so erhält man nach der für die Veresterung bisher in den Lehrbüchern angewandten Formel¹

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(w_0+x)x. \quad (13)$$

Durch Integration zwischen den Grenzen 0 und x erhält man, wenn berücksichtigt wird, daß $k_2 = \frac{k_1}{4}$ ist:

¹ Also ohne Rücksicht auf die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen, beziehungsweise der undissoziierten Säure, ferner auf den Umstand, daß es sich hier ja durchwegs um sehr stark assoziierte Verbindungen handelt.

$$k_1 = \frac{1}{t \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}} \cdot \ln \left[\frac{a+b+\frac{w_0}{4} - \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}}{a+b+\frac{w_0}{4} + \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}} \right] \cdot \frac{a+b+\frac{w_0}{4} - \frac{3}{2}x + \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}}{a+b+\frac{w_0}{4} - \frac{3}{2}x - \sqrt{\left(a+b+\frac{w_0}{4}\right)^2 - 3ab}} \quad (14)$$

Für $a = b = 1$ und $w_0 = 0$ erhält man daraus die bekannte Gleichung

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{2-x}{2-3x} \quad (15)$$

Ein Blick auf die später mitzuteilenden Tabellen — die nach Gleichung 14) berechneten »Konstanten« sind unter k_1 , die nach Gleichung 15) unter κ , die nach Gleichung 14) aber für $w_0 = 0$ gefundenen sind unter k_0 angeführt — lehrt indessen, daß bei den bei 25° ausgeführten Blindversuchen diese »Konstanten« beständig sinken. Obige Gleichung kann daher den Reaktionsverlauf nicht richtig wiedergeben. In der Tat hat auch jüngst Rosanoff¹ — zu einem Zeitpunkte, wo allerdings die hier mitgeteilten Versuche bereits im Gange waren — darauf hingewiesen, daß die in den gebräuchlichsten Lehrbüchern der physikalischen Chemie für die direkte Esterbildung angegebenen Formeln gemäß einer bimolekularen Reaktion mit Gegenreaktion gerade für diesen Fall den Reaktionsverlauf nicht darstellen.

¹ Zeitschr. f. angew. Ch., 26, 541 (1913); nach Rosanoff verläuft die Veresterung ohne Katalysator in bezug auf die Säure bimolekular, auf den Alkohol monomolekular. Daß bei der Selbstveresterung z. B. der Trichloressigsäure der Reaktionsverlauf in bezug auf die Säure anscheinend bimolekular ist, hat schon vor beträchtlicher Zeit H. Goldschmidt (Berichte d. d. ch. Ges., 29, 2208 [1896]) beobachtet und ich konnte diesen Befund bestätigen (diese Sitzungsberichte, 117, IIb, 513 [1908]).

Macht man nun die Annahme, daß nur die Wasserstoffionen der jeweilig vorhandenen Essigsäure sowohl die Veresterung als auch die Wiederverseifung beschleunigen, so erhält man, wenn wieder wie früher α neben 1 vernachlässigt wird, was bei den sehr viel höheren Essigsäurekonzentrationen, um die es sich hier handelt, natürlich einen noch geringeren Fehler als früher bedingt:

$$\frac{dx}{dt} = k'_1(a-x)^{3/2}(b-x) - k'_2x(x+w_0)(a-x)^{1/2}. \quad 16)$$

Aus dem experimentell festgestellten Umstände, daß im Gleichgewichte für $w_0 = 0$ und $a = b = 1$ $x = \frac{2}{3}$ beträgt, ergibt sich auch hier $k'_2 = \frac{k'_1}{4}$. Berücksichtigt man diesen Umstand und setzt man ferner

$$\frac{2}{3} \left(b + \frac{w_0}{4} - \frac{a}{2} \right) = g, \quad \sqrt{g^2 + \frac{a}{3}(a+w_0)} = h, \\ \sqrt{h-g} = c, \quad h+g = d;$$

so erhält man durch Integration der Gleichung 16) zwischen den Grenzen 0 und t :

$$k' = \frac{4}{3ht} \left\{ \frac{1}{2c} \ln \left[\frac{\sqrt{(a-x)}+c}{\sqrt{(a-x)}-c} \cdot \frac{\sqrt{a-c}}{\sqrt{a+c}} \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{d} \left[\text{arc tg} \frac{\sqrt{(a-x)}}{d} - \text{arc tg} \frac{\sqrt{a}}{d} \right] \right\}. \quad 17)$$

Die nach dieser Gleichung berechneten »Konstanten« sind in der Tabelle VIII unter k angeführt. Ferner finden sich in dieser und in den übrigen der nachstehenden Tabellen unter a die Anfangskonzentration der Essigsäure, unter b die des Alkohols, unter w_0 die des Wassers, alles gerechnet in Grammolekülen pro Liter bei 25° bei den im Thermostaten ausgeführten Blindversuchen, dagegen bei 12° bei den beiden in der Radiumkammer ausgeführten Versuchen. Unter t ist wieder die Zeit in Stunden angegeben, unter cm^3 der Verbrauch an 0·07797normaler Barytlauge für je 4·972 cm^3 einer Lösung, die durch Verdünnen von 2·432 cm^3 der Versuchsflüssigkeit auf 65·16 cm^3 erhalten worden war.

Tabelle VIII.¹

Im Arbeitszimmer im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch; $a = b = 8.714$; $w_0 = 0.081$.

t	cm^3	$k_0 \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$
0	20.74	—	—	—
68.7	{ 19.38 } { 19.39 }	117	117	49.4
147.9	{ 18.30 } { 18.28 }	104	104	44.4
309.4	{ 16.51 } { 16.51 }	95.6	95.9	41.4
500.8	{ 15.01 } { 15.03 }	88.2	88.8	38.8
676.5	{ 14.13 } { 14.11 }	81.2	81.6	35.9
982	{ 12.77 } { 12.75 }	75.6	76.2	34.1
1318	{ 11.66 } { 11.64 }	71.7	72.4	32.8

Tabelle IX.²

Im Arbeitszimmer im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch; $a = b = 8.496$; $w_0 = 1.469$.

t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$	t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$
0	20.22	—			
68.4	{ 18.88 } { 18.88 }	124	677.3	{ 13.60 } { 13.58 }	87.8
148.5	{ 17.71 } { 17.69 }	113	983.7	{ 12.42 } { 12.42 }	79.4
311.1	{ 15.90 } { 15.94 }	103	1318	{ 11.47 } { 11.45 }	74.0
525.4	{ 14.40 } { 14.38 }	93.2	2326	{ 9.91 } { 9.91 }	61.3

¹ Obiger Versuch wurde in einem Meßkölbchen ausgeführt, das mit einem Kautschukstopfen verschlossen war. Da letzterer während der langen Versuchsdauer etwas angegriffen wurde, führte ich einen analogen Versuch in einem mit eingeriebenem Glasstopfen versehenen Meßkölbchen durch: Für $a = b = 8.7$, $w_0 = 0.08$ ergaben sich nach $t = 71.1, 143.3, 358.4, 576.2, 1055, 1997$ in befriedigender Übereinstimmung mit obigem Versuche die $k_1 \cdot 10^6 = 114, 105, 91.9, 86.5, 72.0, 60.0$.

² Eine Wiederholung obiger Versuchsreihe (also wieder $a = b = 8.5$, $w_0 = 1.47$) ergab nach $t = 72.0, 144.2, 359.3, 576.5, 1056$ ungefähr übereinstimmend mit obigen Werten $k_1 \cdot 10^6 = 118, 116, 101, 91.8, 78.1$.

Tabelle X.

Im Arbeitszimmer im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch; $a = 14.48$; $b = 2.893$; $w_0 = 0.135$.

t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$	t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$
0	$\left\{ \begin{array}{l} 34.47 \\ 34.45 \end{array} \right\}$	—	550	30.92	97.6
68.9	$\left\{ \begin{array}{l} 33.76 \\ 33.76 \end{array} \right\}$	109	677.6	$\left\{ \begin{array}{l} 30.48 \\ 30.48 \end{array} \right\}$	95.9
165.5	$\left\{ \begin{array}{l} 32.98 \\ 32.98 \end{array} \right\}$	104	982.5	$\left\{ \begin{array}{l} 29.65 \\ 29.69 \end{array} \right\}$	94.5
310.5	$\left\{ \begin{array}{l} 32.09 \\ 32.11 \end{array} \right\}$	97.4	1318	$\left\{ \begin{array}{l} 29.00 \\ 29.02 \end{array} \right\}$	97.7

Tabelle XI.

Im Arbeitszimmer im Thermostaten bei 25° ausgeführter Blindversuch; $a = 2.903$; $b = 14.27$; $w_0 = 0.027$.

Je $14.916 cm^3$ der durch Verdünnen von $2.432 cm^3$ der Probeflüssigkeit auf $65.16 cm^3$ erhaltenen Lösung werden titriert.

t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$	t	cm^3	$k_1 \cdot 10^6$
0	$\left\{ \begin{array}{l} 20.72 \\ 20.74 \end{array} \right\}$	—	549.4	$\left\{ \begin{array}{l} 16.65 \\ 16.63 \end{array} \right\}$	28.8
69.6	20.06	34.2	677.3	$\left\{ \begin{array}{l} 15.93 \\ 15.95 \end{array} \right\}$	27.9
169.3	19.19	32.5	982.3	14.58	26.0
309.4	18.16	30.2			

Tabelle XII.

In 100 cm^3 Mischung aus je einem Mol Essigsäure und Äthylalkohol, die sich in einem mit eingeriebenem Glasstopfen verschlossenen Jenenser Erlenmeyerkolben befinden, steht die Eprövette mit dem Radiumpräparat Kopf (80·5 mg Radiummetall in 118·7 mg Radiumbariumchlorid). $a = b = 8·796$; $w_0 = 0·08$ (bei der Rechnung vernachlässigt).

t	Temperatur	cm^3	$\alpha \cdot 10^6$	$10^6 \cdot k_0 = \frac{\alpha}{a} \cdot 10^6$
0	12°	20·82	—	—
72·1	11·8°	{ 20·42 } { 20·42 }	348	39·6
167·8	11·7°	{ 19·93 } { 19·95 }	296	33·7
311·3	11·7°	{ 19·25 } { 19·27 }	277	31·5
504·1	11·0°	{ 18·48 } { 18·46 }	265	30·1
747	9·8°	{ 17·65 } { 17·65 } ¹	249	28·3
1008	9·4°	{ 16·96 } { 16·97 } ¹	234	26·6
1342	8·1°	{ 16·34 } { 16·34 } ¹	211	24·0
1750	5·8°	{ 15·73 } { 15·75 } ¹	191	21·7

¹ Korrigiert durch Berücksichtigung der durch die Temperaturabnahme bedingten Kontraktion des Volumens der Versuchsflüssigkeit und bezogen auf eine Temperatur der letzteren von 12°.

Tabelle XIII.

In der Radiumkammer ausgeführter Blindversuch. Mischung und Versuchsgefäß wie bei Tabelle XII; $a = b = 8.796$, $w_0 = 0.08$ (vernachlässigt).

t	Temperatur	cm^3	$x \cdot 10^6$	$10^6 \cdot k_0 = \frac{x}{a} \cdot 10^6$
0	12°	20.82	—	—
72.2	11.7°	{ 20.44 } { 20.46 }	332	37.7
311.2	11.7°	{ 19.22 } { 19.20 }	289	32.9
504.2	10.8°	{ 18.50 } { 18.50 }	262	29.8
747	9.6°	{ 17.71 } { 17.71 }	244	27.7
1008	9.4°	{ 17.06 } { 17.05 } { 17.06 }	226	25.7
1342	8.0°	{ 16.44 } { 16.46 }	204	23.2
1750	5.5°	{ 15.92 } { 15.92 }	182	20.7

¹ Korrigiert wie beim Versuche der Tabelle XII.

Betrachtet man zunächst die bei 25° ausgeführten Blindversuche, so fällt auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit beim Versuche der Tabelle IX jedenfalls nicht kleiner ist, die »Konstanten« bei gleicher Versuchsdauer sogar durchwegs etwas größer sind als bei dem Versuche der Tabelle VIII, obwohl im ersteren Falle 1.47, im letzteren dagegen nur 0.08 Mole Wasser bei Versuchsbeginn vorhanden waren. Eine derartige Erhöhung des Wassergehaltes würde bei indirekter Veresterung, z. B. mit 0.16 normalem Chlorwasserstoff, eine Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeitskonstante auf etwa ein Achtel bedingen, aber auch bei einigen bisher untersuchten Fällen von Esterbildung

ohne Katalysator eine recht beträchtliche Verzögerung bewirken — die Trichloressigsäure macht allerdings eine Ausnahme. Hier dagegen läßt sich überhaupt keine verzögernde Wirkung der Erhöhung des Anfangswassergehaltes erkennen. Es kann somit das schon früher erwähnte Absinken der k_1 , beziehungsweise k_0 und α jedenfalls nicht durch die Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Wassers erklärt werden. Da nun überdies die k_1 auch bei den Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Säure und Alkohol nicht übereinstimmen — man vergleiche diesbezüglich z. B. die k_1 des Versuches der Tabelle XI mit denen der anderen Versuchsreihen —, so kann wohl kein Zweifel bestehen, daß der Reaktionsverlauf durch die dafür allgemein angenommene Gleichung 14), beziehungsweise 15) nicht richtig wiedergegeben wird.

Indessen zeigen auch die nach Gleichung 17) berechneten Konstanten (k) ein starkes Absinken, weshalb sie nur bei dem Versuche der Tabelle VIII mitgeteilt werden. Somit kann man auch durch die bei Ableitung dieser letzteren Gleichung 17) gemachte Annahme einer katalytischen Beschleunigung durch die Wasserstoffionen den Reaktionsverlauf nicht richtig darstellen. Ebenso wenig führt die Annahme, daß nicht die Wasserstoffionen, sondern die Essigsäure selbst katalytisch wirkt,¹ zum Ziele. Der Hauptgrund für das Versagen dieser Annahmen dürfte darin zu suchen sein, daß man es hier durchaus mit stark assoziierten Verbindungen zu tun hat, deren Assoziationsgrad überdies im Laufe der Reaktion sich beständig ändern muß, während stets so gerechnet wird — gemäß dem Vorgang in den gebräuchlichsten Lehrbüchern — als hätte man es mit lauter Monomolekeln zu tun. Aus den Anfangswerten der vorstehend mitgeteilten Versuchsreihen läßt sich nur rein empirisch die Abhängigkeit der Esterbildungsgeschwindigkeit von den in Grammolekülen pro Liter ausgedrückten Konzentrationen von Säure und Alkohol darstellen: Bezeichnet man mit dx die pro Liter bei 25° in der Zeit dt entstandene Anzahl Grammoleküle Ester, so ergibt sich (für den Reaktionsbeginn)

$$\frac{dx}{dt} = 95 \cdot 10^{-8} a^{2.488} b^{1.774}. \quad 19)$$

¹ Die Reaktion also in bezug auf diese bimolekular ist.

Zur qualitativen Entscheidung der uns hier in erster Linie interessierenden Frage nach einem etwaigen Einfluß der Radiumstrahlen können indessen, da in beiden hier in Betracht kommenden Versuchsreihen die Anfangskonzentrationen die gleichen waren, auch die nach einer der früher mitgeteilten Gleichungen berechneten Konstanten herangezogen werden.

Man erkennt nun in der Tat, daß der Umsatz im Radiumversuche stets etwas größer war als bei dem gleichzeitigen Blindversuche und demgemäß im ersteren Falle auch etwas höhere »Konstanten« gefunden werden als im letzteren.

Doch muß man berücksichtigen, daß infolge der Wärmeentwicklung des Radiumpräparates die Temperatur beim Radiumversuch auch stets etwas höher war als beim gleichzeitigen Blindversuche. Die tatsächlich gemessenen Temperaturdifferenzen schwanken zwischen 0 und 0.3° . Durch Vergleich der Blindversuche der Tabellen VIII und XIII läßt sich der Temperaturkoeffizient schätzen und es ergibt sich daraus, daß für eine um 0.1 bis 0.2° höhere Durchschnittstemperatur etwa um 1 bis 2% höhere »Konstanten« zu erwarten sind. Der beobachtete Unterschied der »Konstanten« ist nun etwa doppelt so groß, so daß vielleicht doch eine geringfügige Vergrößerung der Veresterungsgeschwindigkeit stattfindet. Doch übersteigen die diesbezüglichen Unterschiede, wenn man die erwähnte Temperaturdifferenz berücksichtigt, kaum die möglichen Versuchsfehler, so daß ein derartiger beschleunigender Einfluß der Radiumstrahlen auf die direkte Veresterungsgeschwindigkeit sich nicht mit Sicherheit konstatieren läßt.¹

¹ Im entgegengesetzten Sinne als obige Wärmeentwicklung würde die durch die Radiumstrahlen bedingte Säurebildung aus dem entstandenen Ester die gemessene Veresterungsgeschwindigkeit zu klein erscheinen lassen. Doch kommt der diesbezügliche Einfluß noch nicht in Betracht. Denn würde man bei den Verseifungsversuchen die gesamte schließlich vorhandene Säuremenge auf den direkten Einfluß der Radiumstrahlen zurückführen, also von der tatsächlich vorhandenen verseifenden Wirkung der Wasserstoffionen der entstandenen Säure völlig absehen, so würde selbst bei der letzten Bestimmung des Versuches der Tabelle XII der so bedingte Mehrverbrauch an Barytlaugenerst 0.01 bis 0.02 cm^3 betragen, vorausgesetzt, daß man die Radiumwirkung der jeweilig vorhandenen mittleren Estermenge proportional annimmt.

3. Die Einwirkung auf Aceton.

G. Ciamician und P. Silber haben nachgewiesen, daß Aceton sich unter der Einwirkung des Sonnenlichtes oxydiert: 5 g Aceton in 15 cm^3 Wasser in mit Sauerstoff gefüllten 2 l-Kolben der Einwirkung des Sonnenlichtes in der Zeit vom 1. Juni bis 1. November ausgesetzt, lieferten zirka 0·13 g Essigsäure (0·9 g Calciumacetat wurden aus drei derartig beschickten Kolben gewonnen). Außerdem konnte Formaldehyd nachgewiesen werden.¹

Ich selbst konnte kürzlich² zeigen, daß die saure Reaktion käuflichen (Kahlbaum'schen) Acetons bei Bestrahlung mit einer Quarzquecksilberlampe rasch zunimmt, und zwar rascher, wenn das Aceton sich in einem Quarzgefäß befindet, als wenn es in einem Glasgefäß bestrahlt wird: 10 cm^3 des verwendeten Acetons erforderten vor der Belichtung bis zur schwachen Rötung mit Phenolphthalein als Indikator 0·18 cm^3 0·0744 normaler alkoholischer Lauge, nach einstündiger Belichtung von je 10 cm^3 Aceton in 8 cm Lampenabstand betrug der Alkaliverbrauch im Quarzgefäß 1·00 cm^3 (Zunahme 0·82 cm^3 , entsprechend 0·0037 g Essigsäure in den 10 cm^3 oder 0·0061 Molen pro Liter), im Glasgefäße 0·48 cm^3 (Zunahme 0·30 cm^3 , entsprechend 0·0013 g Essigsäure in den 10 cm^3 oder 0·0022 Molen im Liter).

Es war nun von Interesse, ob eine ähnliche Wirkung auch den durchdringenden Radiumstrahlen zukomme.

Um dies zu untersuchen, wurden je 170 cm^3 Kahlbaum'schen Acetons in denschon mehrfach beschriebenen Pulvergläsern, in deren einem sich das in eine Eprouvette eingeschmolzene Präparat H_2 befand, vor Licht geschützt in der Radiumkammer des Institutsellers aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden je 10 cm^3 herauspipettiert und mit 0·07285 normaler alkoholischer Lauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Der so ermittelte Verbrauch ist in den beiden nach-

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., 46, 3077 (1913); vgl. auch Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte, 85 (1913), II, 1, 272 (Leipzig 1914), wonach Aceton bei der Autoxydation im Lichte ohne Hydrolyse in Formaldehyd und Essigsäure zerfällt: $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2O + COOHCH_3$.

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 46, 1630 (1913).

stehenden Tabellen unter cm^3 angegeben, wobei die durch die Titeränderung der Lauge während der langen Versuchsdauer nötigen Korrekturen bereits berücksichtigt sind. Weiter sind die nach der Zeit t (Stunden) vorhandenen Mole pro Liter unter x angeführt, während $\frac{x-x_0}{t}$ die pro Stunde und Liter seit Versuchsbeginn entstandenen Säuremole wiedergibt; unter $\frac{x-x_b}{t}$ ist die Differenz zwischen der Säurebildungsgeschwindigkeit, die im Radiumversuch und der, die im Blindversuch beobachtet wurde, angeführt. Die mitgeteilten Temperaturen wurden nur im letzteren gemessen. Die Temperaturen beim Radiumversuche wären nach dem früher Mitgeteilten um etwa 0.1 bis 0.2° höher gewesen, ein Temperaturunterschied, der hier aber gar keine Rolle spielt.

Tabelle XIV.

In der Radiumkammer ausgeführter Versuch mit dem Präparat H_2 , das in 392.8 mg Radiumbariumchlorid 110.4 mg Radiummetall enthält.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$	$\frac{x-x_b}{t} \cdot 10^7$
0	—	0.06	0.0004	—	—
143.5	12°	0.15	0.0011	46	41
335.5	14°	0.20	0.0015	30	17
503	13.5°	0.21	0.0015	22	13
676	14°	0.26	0.0019	22	15
840	14°	0.31	0.0023	22	15
1007	13.5°	0.41	0.0030	26	20
2722	—	6.05	0.0441	160	156
3576	12°	6.8	0.0495	137	134
4319	9.6°	7.8	0.0568	131	128
4583	—	8.1	0.0590	128	125

Tabelle XV.

In der Radiumkammer gleichzeitig mit dem Radiumversuche der Tabelle XIV ausgeführter Blindversuch.

t	Temperatur	cm^3	x	$\frac{x-x_0}{t} \cdot 10^7$
0	—	0·06	0·0004	—
143·5	12°	0·07	0·0004	—
335·5	14°	0·12	0·0009	13
503	13·5°	0·12	0·0009	9
676	14°	0·12	0·0009	6
840	14°	0·14	0·0010	7
1007	13·5°	0·14	0·0010	6
2722	—	0·23	0·0017	5
3552	12°	0·23	0·0017	3
4319	9·6°	0·22	0·0016	3
4583	—	0·23	0·0017	3

Während also unter den Versuchsbedingungen beim Blindversuche der Säuretiter anfangs nur ganz unbedeutend zunimmt, um schließlich anscheinend überhaupt konstant zu bleiben, bemerkt man beim Radiumversuch eine relativ sehr beträchtliche Zunahme des Säuregehaltes. Auffallend ist hier das sehr starke Ansteigen des letzteren zwischen $t = 1007$ und $t = 2722$ Stunden (während der Sommerferien). Auch das Verhalten der von dem Radiumpräparat bestrahlten Lösung bei der Titration war verändert. Während sich letztere vorher ziemlich scharf ausführen ließ, war der Farbenumschlag nachher nur mehr äußerst unscharf, die austitrierten, schwach geröteten Lösungen wurden sehr rasch gelb, das zugesetzte Phenolphthalein wurde unwirksam.

Die Bildung von Formaldehyd allein kann dieses eigenartige Verhalten nicht ausreichend erklären, doch waren die zur Verfügung stehenden Mengen leider viel zu gering, als daß sich die diesbezügliche Frage hätte entscheiden lassen. Die Analyse des aus der Säure dargestellten Silbersalzes stimmte wenigstens angenähert innerhalb der durch die sehr geringen

Mengen bedingten sehr großen Versuchsfehler mit dem für Silberacetat berechneten Werte überein. Auch konnte Essigsäure qualitativ nachgewiesen werden. Die letztere dürfte wenigstens teilweise analog der von Ciamician und Silber beobachteten Hydrolyse wässerigen Acetons im Lichte entstanden sein. Denn geringe Wassermengen waren zweifellos in dem verwendeten Aceton, das nicht vorher getrocknet worden war, noch anwesend. Daneben muß noch die Oxydation durch den Luftsauerstoff eine Rolle spielen, ebenfalls analog den Beobachtungen der beiden eben genannten Forscher im Sonnenlichte.¹

Es ist also zweifellos auch hier wieder eine gewisse Analogie zwischen der Wirkung des Lichtes — besonders des ultravioletten — und der durchdringenden Radiumstrahlen vorhanden.

Vergleicht man wieder die von letzteren unter obigen Versuchsbedingungen und die von den Strahlen einer Quarzquecksilberlampe in 8 cm Abstand auf in Quarzriegeln befindliches Aceton hervorgebrachte Einwirkung, so erhält man, wenn als Maß der letzteren die entstandenen Säureäquivalente betrachtet werden, nachstehendes Resultat: Unter dem Einflusse der von zirka 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 110 mg Radiummetall enthaltenden Präparates beträgt der Zuwachs an Säure nach 1007 Stunden 0·0026 Grammäquivalente pro Liter oder in den dann noch vorhandenen 110 cm³ 0·0003 Grammäquivalente, während einstündige Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe in 8 cm Abstand einen Säurezuwachs von 0·0061 Grammäquivalenten pro Liter oder 0·00006 Grammäquivalenten in den bestrahlten 10 cm³ bewirkt.

Man erzielt also mit der Quarzquecksilberlampe unter diesen Umständen Umsätze von der gleichen Größenordnung wie mit den durchdringenden Radiumstrahlen unter den Versuchsbedingungen in einer tausendmal längeren Zeit. Das Verhältnis ist demnach von der gleichen Größenordnung wie etwa das bei der Zersetzung der Jodide gefundene.

¹ Vgl. Anm. 1, p. 882. Es wäre möglich, daß auch spurenweise die von D. Berthelot und H. Gaudechon (C. r., 151, 478, 1349) im ultravioletten Lichte beobachtete Spaltung des Acetons in Kohlenoxyd und Äthan vor sich geht.

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der Bildung von Säure sowohl aus nur Spuren von Säure und Wasser enthaltendem Essigsäure-äthylester als auch aus solchem, dem noch je ein Mol Wasser und Alkohol pro Mol zugesetzt waren, erfährt unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen eine sehr beträchtliche Erhöhung, und zwar ist letztere bei »reinem« Ester relativ größer als bei dem Ester-Alkohol-Wassergemische.

Eine diesbezügliche Wirkung kommt auch noch den γ -Strahlen zu, da ein mit obigem Gemische in der Radiumkammer bei 10 bis 14° ausgeführter Blindversuch eine größere Säurebildungsgeschwindigkeit zeigte als die Blindversuche, die bei 25° im Arbeitszimmer angestellt wurden.

Es sprechen Gründe dafür, daß die primäre Wirkung der Radiumstrahlen wenigstens teilweise auch auf eine Zertrümmerung der Estermoleküle unter Bildung von Säuren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, nicht bloß auf eine unter Wasseraufnahme erfolgende Spaltung, zurückzuführen sein dürfte.

Die Geschwindigkeit der direkten Esterbildung aus Essigsäure und Alkohol, gemessen an der Abnahme des Säuretitors des äquimolekularen Gemisches, scheint gleichfalls eine allerdings nur ganz geringfügige Erhöhung unter dem Einflusse der durchdringenden Radiumstrahlen zu erfahren, doch übersteigen die diesbezüglichen Unterschiede kaum die möglichen Versuchsfehler.

Es wird eine empirische Formel abgeleitet, welche die Abhängigkeit der Esterbildungsgeschwindigkeit für den Reaktionsbeginn von der in Grammköulen pro Liter ausgedrückten Konzentration von Säure und Alkohol wiedergibt, da die bisher in den Lehrbüchern übliche Darstellung obiger Reaktion als bimolekulare Reaktion mit Gegenreaktion versagt und auch die Annahme einer Katalyse, sei es durch die Wasserstoffionen, sei es durch die nicht dissoziierte Essigsäure, nicht zum Ziele führt.

In einem äquimolekularen Gemische von Essigsäure und Äthylalkohol bedingt die Erhöhung des Anfangswassergehaltes

von 0·08 auf 1·47 Mole im Liter keine Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeit, sondern es erfahren sogar die nach der Formel für eine bimolekulare Reaktion mit Gegenreaktion berechneten »Konstanten« für gleiche Versuchsdauer durchwegs eine kleine Erhöhung.

In Aceton, das vor Licht geschützt aufbewahrt wird, bewirken die durchdringenden Radiumstrahlen eine verhältnismäßig recht beträchtliche Säurebildung. Es besteht eine gewisse Analogie mit der diesbezüglichen Wirkung des Lichtes.
